

PhD értekezés tézisei

## **Mágneses vékonyrétegek vizsgálata és módosítása**

Merkel Dániel Géza

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program

Programvezető: Prof. Lendvai János

Témavezető:

Dr. Bottyán László

MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet

2011

## Bevezetés

A fenntartható fejlődés a mai kor tudományának egyik legfőbb eleme. E cél eléréséhez az anyagtudomány az anyagjellemzők felderítésén kívül új, különleges tulajdonságú anyagok és hatékony technológiák tervezésével járul hozzá. A 100 nm-es lineáris mérettartomány alatt a 3D nanokristályok, 2D rétegszerkezetek, 1D nanodrótok és 0D nanopöttyök tulajdonságai a tömbi anyagokétól jelentős mértékben különböznek – ezért széles körben elfogadott, hogy a fenti lelkesítő cél elérésében a nanotudomány és -technológia hangsúlyos szerepet játszhat.

A 2D nanorétegek speciális tulajdonságai abból erednek, hogy azok elektronszerkezete eltér a tömbi anyagétól, valamint hogy a (határ) felületen lévő atomok száma nagy a tömbi környezetben lévők számához viszonyítva. Az óriás mágneses ellenállás (GMR) 1988-as felfedezése kiemelkedően fontosnak bizonyult (Nobel-díj, 2007) a számos, közelmúltban feltárt nanomágneses jelenség között, elsősorban annak a mágneses tárolásban, a permanens memóriák és a mágneses érzékelésben betöltött kiemelkedő jelentősége és sikere folytán. A tárolóanyagok és beírási/kiolvasási technológiák fejlődése területén kialakult forradalmi változások láncolata még ma is tart. Az egyre kisebb méretű és fogyasztású, egyre nagyobb kapacitású eszközök iránti igény mind nagyobb bitsűrűséget, azaz az egyes bitek méretének további csökkentését követeli. A hagyományos, síkban mágnesezett tárolóanyagok már túllépték volna a szuper-paramágneses határt. A mai merevlemezekben az újszerű, nagy anizotrópiaállandójú anyag használatát kombinálják a merőleges mágneses tárolás technológiájával, hogy a 150 Gbit/inch<sup>2</sup> feletti bitsűrűséget biztosítsák. A további fejlesztéshez új típusú, még nagyobb, lehetőleg merőleges mágneses anizotrópiával rendelkező, szigetes laterális mintázatban növeszthető anyagok kellenek.

A mágneses anizotrópia a spin-pálya csatolásból ered, ezért a lokális atomi környezet szimmetriájával / aszimmetriájával kapcsolatos. Az aszimmetria lehet a

kristály alaptulajdonsága, (magnetokristályos anizotrópia), eredhet a mintában kialakuló egytengelyű mechanikai feszültségtől (magnetoelasztikus anizotrópia), de az elektronszerkezetnek a határrétegen kialakuló szimmetriasértése is lehet okozója (felületi, vagy rétegeközi anizotrópia). Egyes ötvözetekben ezek az anizotrópiaeffektusok felülmúlhatják a makroszkópos alakizotrópiát, és ilyenkor a könnyű mágnesezés iránya a minta felületére merőleges. A FePd egyik – a jelen munkában is részletesen vizsgált – szerkezeti módosulata, a lapcentrált tetragonális (L1<sub>0</sub>) fázis óriási mágneses anizotrópiával rendelkezik, aminek – mint fent említettük – technológiai jelentősége van.

A vékonyrétegek szerkezete és mágneses tulajdonságai érzékeny módon függenek össze. Adott hordozón történő növesztésnél a rács illeszkedése/torzulása stabilizálhatja vagy destabilizálhatja bizonyos szerkezetek kialakulását, ezáltal határozva meg a mágneses tulajdonságokat. Emiatt a szerkezetek metastabilitása és a rétegtulajdonságoknak a leválasztási módtól való függése szinte szabálynak számít, ami tág teret nyit a vékonyrétegek tulajdonságainak adott célra való hangolása előtt.

Jelen munkában a rétegtulajdonságok befolyásolásának legfontosabb eszköze az ionimplantáció. Ezzel módosítom homogén rétegek fizikai, kémiai, és következésképpen mágneses tulajdonságait, és ezzel módosítom mágneses multirétegekben a rétegprofil.

### Célkitűzések

Jelen PhD munka legfőbb célja a FePd-rendszer szerkezeti és mágneses tulajdonságainak megértése és módosítása, valamint e rendszerben a diffúzió és a keveredés tanulmányozása hőkezelés, illetve ionbesugárzás hatására. E munka fontos előtanulmányaként hasznos volt tanulmányozni a Ni<sup>+</sup> sajátion-besugárzás hatásait különbözőképpen leválasztott Ni vékonyrétegeken.

Doktori dolgozatomban alap- és alkalmazott kutatási eredményeket egyaránt tartalmaz. A fenti két projekt alapkutatási eredményei további három technológiai jellegű

projektben nyertek alkalmazást, nevezetesen a) merőleges mágnesezésű periodikus nanopötty-szerkezetek előállításában, valamint neutronoptikai eszközök fejlesztésében, nevezetesen b) neutron szupertükrök maradékfeszültségének csökkentésében és c) neutronpolarizáló monokromátor / szűrő rétegszerkezetek tervezésében és kialakításában.

### Alkalmazott módszerek

A rétegek tulajdonságainak megértése és módosításának igénye megkívánta, hogy nagyszámú, megbízható kísérleti rétegminősítő módszert vessünk be. A minták többségét röntgendiffrakcióval is minősítettük, ami a FePd rétegek rendparaméterének meghatározásában egyenesen nélkülözhetetlen volt. A FePd mintákban a  $^{57}\text{Fe}$ -környezeteket alspektrumaik hiperfinom mágneses tér(eloszlása), kvadrupólusfelhasadása és izomér eltolódása alapján konverziós-elektron Mössbauer-spektroszkópiával azonosítottam. A rétegek átlagos mágneses tulajdonságait magnetooptikai Kerr-hurkok segítségével minősítettem.

A rétegszerkezetet és annak a különböző kezelések hatására bekövetkező változását neutronreflektometriával (NR) és szinkrotronos Mössbauer-reflektometriával (SMR) derítettem föl. A vas öndiffúziós együtthatóját az ún. izotóp-multiréteg technika segítségével határoztam meg különböző szerkezetű FePd-rétegekben. Gondos kalibrációval olyan izotópperiodikus epitaxiális  $[\text{}^{57}\text{FePd}/\text{FePd}]_{10}$  multirétegeket növesztettem MgO(001) hordozóra, ahol a természetes Fe/Pd és a  $^{57}\text{Fe}/\text{Pd}$  arány azonos volt, így akadályozva meg, hogy a rétegek közötti diffúzióknak kémiai hajtóereje is legyen. Az izotóppérzékeny NR- és SMR-görbékből a FitSuite kódot használva meghatároztam a minták rétegeinek kémiai és izotóppösszetételét, a rétegek közötti keveredést és a megfelelő diffúziós hosszakat. Az NR-t hívtam segítségül a mágneses neutron Bragg- és szupertükrök optikai tulajdonságváltozásainak meghatározásához is.

A FePd réteg- és atomi szerkezetének tanulmányozására atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM-et) és speciális nyalábokkal végzett diffrakciót, valamint röntgendiffrakciót (XRD) alkalmaztunk.

Ni-rétegek és FeSi szupertükrök vizsgálatára súroló beeséses nagyszögű röntgendiffrakciót (GIXRD) használtam.

A laterálisan mintázott FePd minta mágneses doménszerkezetének megjelenítésére mágneses erőmikroszkópot (MFM-et), a mintafelület nanoszerkezetének letapogatására pedig atomerő mikroszkópot (AFM-et) használtunk.

A rétegek fizikai és abból következő mágneses tulajdonságainak módosítására és a rétegek ionsugaras keverésére az általam használt legfontosabb eszköz az ionbesugárzás volt.

Doktori időszakom alatt e munka részeként mind a minta előállítása, mind a minősítő módszerek területén jelentős fejlesztésekre volt szükség. Megoldottam a KFKI RMKI MBE laboratóriumában a nyalábzárak és a rezgőkvarcos vastagságmérő távvezérlését és kiolvasását, ezáltal lehetővé téve tetszőlegesen nagy számú réteg növesztését emberi beavatkozás nélkül egy atomi monoréteg 1%-ának megfelelő tömegpontossággal.

Építettem egy magnetooptikai Kerr-berendezést, kifejlesztettem annak vezérlőprogramját, amit a dolgozatban idézett mérésekben és számos más projekt során is használtam.

Jelentős szerepem volt a GINA polarizált neutronreflektométer építésében és tesztelésében, beleértve a berendezés teljes vezérlőprogramját. A GINA a Budapesti Neutronközpontban az elmúlt öt év során létesült és a dolgozatban szereplő neutronreflektometriai mérések jelentős része ezen a berendezésen született.

## Tézisek

1. Molekulanyaláb-epitaxiás (MBE) növesztés optimalizálásával sikeresen növesztettem rendezett (~81 %-ban  $L1_0$ ) epitaxiális FePd rétegeket MgO(001) hordozón. Ilyen nagymértékben rendezett FePd-ről eddig (a Web of Science adatbázis szerint) tudományos folyóiratban nem számoltak be [MD1],[KA].
  - a) Megállapítottam, hogy nagy rendparaméter esetén a mintában a kristályszerkezet-átalakulás nyomán bekövetkezett mágneses szerkezetváltozások a  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumokban már olyan kis ionbesugárzási fluenciáknál is érzékelhetők, ahol az irodalomban említett más módszerek esetén még nem. Az irodalommal összhangban három elkülöníthető hiperfinom téreloszlást találtam, ami az  $L1_0$ -ra jellemző négyfogású planáris, az fcc fázisban lévő köbös és egy ennél is több közvetlen vasszomszédot tartalmazó „vasdús” lokális Fe-környezetnek feleltethető meg [MD1].
  - b) FePd-mintákban összevetve a Mössbauer-vonalak kvardupólus felhasadása és a rácsállandók besugárzási fluenciafüggését, a minta síkjából kiálló nyomó-, és a minta síkjában ható húzófeszültség jelenlétére következtettem [MD1].
2. 60, 130 és 400 keV energiájú  $\text{He}^+$ -ionokkal besugárzott rendezett és rendezetlen izotóppperiodikus  $[\text{}^{57}\text{FePd}/\text{}^{\text{nat}}\text{FePd}]_{10}$  rétegek szinkrotron Mössbauer-reflektometriai (SMR) és neutronreflektometriai (NR) méréseiből [MD2] megállapítottam, hogy a fent említett Fe-környezetek más-más ionkeveredési effektív diffúziós együtthatóval rendelkeznek, és e környezetek térfogatarányának változása figyelhető meg az átlagos diffúziós együttható változásában. Meghatároztam e környezetek effektív diffúziós hosszainak fluenciafüggését a három alkalmazott  $\text{He}^+$ -besugárzási energiára és ebből megállapítottam, hogy az  $L1_0$  fázis kristálytani  $c$ -irányában, az ionkeveredési diffúzió erősen gátolt. A Fe öndiffúziója ebben az irányban döntően a vasban dús és az fcc környezeteken keresztül történik.

3. Izotópperiodikus, (001) növesztésű epitaxiális ( $^{57}\text{FePd}/^{\text{nat}}\text{FePd}$ ) multirétegek különböző hőmérsékleteken és hőtartási idővel végzett hőkezeléseiből az SMR, illetve NR-görbék illesztéséből az egyes Fe-környezetek krisztallográfiai *c*-irányára vonatkozó [MD3]
  - a) preexponenciális tényezőkre és diffúziós aktiválási energiára rendre:  $D_{\text{L10}}^0 = 5,76 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Q_{\text{L10}} = 1,82 \text{ eV}$ ,  $D_{\text{fcc}}^0 = 1,32 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Q_{\text{fcc}} = 1,48 \text{ eV}$ ,  $D_{\text{Fe}}^0 = 1,01 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Q_{\text{Fe}} = 1,39 \text{ eV}$  értékeket kaptam.
  - b) legnagyobb diffúziós együtthatójú vasdús környezet csak néhány százalékban van jelen a mintákban, ezért a diffúziós hosszat alapvetően a félakkora diffúziós együtthatójú fcc környezet határozza meg. Az  $\text{L1}_0$  komponensben a diffúziós együttható a vizsgált 500–800 K hőmérséklettartományban 2 nagyságrenddel kisebb, mint az fcc-ben, azaz az Fe öndiffúziója a kristálytani *c*-irányban erősen gátolt.
4. 130 keV és 400 keV energiájú He-besugárzásokhoz hozzárendeltem az 1410 K, illetve 1000-1500 K hipotetikus hőkezelési hőmérsékleteket, amelyeken az adott energiájú besugárzással azonos mértékű diffúziós keveredés történik.
5. Az NR- és SMR-módszerrel ugyanazon mintán meghatározott diffúziós hosszak látszólagos különbözőségét a kétfajta kísérletben használt nyaláb lenyomatának különbözőségével magyaráztam. A cm-es szélességű nyaláblenyomat NR esetén kiátlagolja a határfelületek laterális vastagságmodulációit, ami látszólag nagyobb kezdeti diffúziós keveredési tartományt és részben lecsökkent Bragg-csúcsokat eredményez. Az effektus lényegesen kisebb az SMR-mérésnél, ahol a röntgennyaláb csupán 0,2 mm széles [MD4].
6. Az 1) és 2) tézispontokban leírt alapkutatási eredmények alkalmazásaképpen a mágneses tárolásban jelentős – merőleges mágneses anizotrópiájú mintázatot sikerült létrehoznom. Átlagosan 200 nm átmérőjű  $\text{SiO}_2$ -gömbökből álló monoréteg-maszk használatával FePd-rétegben 100 keV vas, illetve 35 keV neon adott besugárzási fluenciartartományában a maszkra jellemző periodikus mintázat jött létre [MD5].

7. Elektronágyús (EGE) valamint MBE leválasztással készült nikkelfilmek  $\text{Ni}^{+}$  sajátióonnal történő besugárzásának hatásai méréseim szerint jelentősen fügnek a növesztés módjától. Az EGE-minták tulajdonságai (koercitív erő, belső feszültség, mágneses anizotrópia) sokkal távolabb állnak az egyensúlyi értékektől. EGE-mintában a koercitív erő és a belső feszültség 300 Oe, illetve 1,41 GPa, szemben az MBE-s minták 16 Oe, illetve 0,31 GPa értékeivel. MBE-s mintáknál a belső feszültség előjelet is vált, húzóból nyomófeszültséggé alakul. Kapcsolatot találtam a belső feszültség és a két és négyfokású mágneses anizotropia között. [KZ].
8. A 7) tázispontban leírt alapkutatósi eredmények alkalmazásaképpen Fe/Si mágneses neutron szupertükrökben vizsgáltam a rétegszerkezetben visszamaradt, egyben technológiai problémát jelentő belső feszültség és a funkcionális mágneses és neutronoptikai tulajdonságok összefüggéseit. A rétegekészítéskor 1,76 GPa nagyságú belső feszültséget 500 keV  $\text{He}^{+}$ -ionbesugárzással technológiaiilag megfelelő szintre sikerült csökkenteni. A rétegfeszültség 60, illetve 80 %-os csökkenésének ára viszont az, hogy a Fe/Si szupertükrök reflektivitása a kritikus szögnel rendre 17, illetve 24 %-kal csökken, miközben a reflektált nyaláb polarizációs hatásfoka 2 illetve 4 %-kal romlik [MD6].
9. A 2) tázispontban is leírt, a réteprofilok diffúziós kisimulásával kapcsolatos ismeretek gyakorlati hasznosításaképpen, erősen csökkentett felharmonikus intenzitású, polarizáló neutronmonokromátort sikerült készítenem. Háromféle, a megfelelő ipari berendezésen is előállítható rétegszerkezet profiljának növesztés alatti, illetve utólagos (ionbesugárzás általi) alakításával a magasabb rendű Bragg-reflexiók együttes intenzitását 22 %-ról 2,2 %-ra csökkentettem anélkül, hogy az első Bragg-csúcsban a reflektált intenzitás jelentősen csökkent volna. A tükrök polarizációs hatásfokában egyes esetekben növekedést tapasztaltam. Aperiodikus szerkezetek alkalmazása monokromáló tükrök tervezésében az irodalomban eddig nem leírt újszerű megoldás [MD7].



## A tézispontokhoz tartozó közlemények

- [MD1] D. G. Merkel, M. Major, A. Németh, Sz. Sajti, F. Tanczikó, L. Bottyán, Z.E. Horváth, J. Waizinger, S. Stankov, A. Kovács; „Modification of local order in FePd films by low energy He<sup>+</sup> irradiation”; J Appl Phys 104, 013901 (2008)
- [KA] A Kovács, D.G. Merkel, F. Tanczikó, S. Stankov, Y. Hirotsu, L. Bottyán; „He<sup>+</sup> ion irradiation-induced disordering in L1<sub>0</sub>-FePd thin films: Ion fluence dependence”; Scripta Mater 58, 635-638 (2008)
- [MD2] D. G. Merkel, A. Kovács, F. Tanczikó, Sz. Sajti, M. Major, Cs. Fetzter, R. Rüffer, S. Stankov and L. Bottyán: “Self-Diffusion of Iron in L1<sub>0</sub> FePd films Upon He-irradiation” közlés előtt
- [MD3] D. G. Merkel, Sz. Sajti, F. Tanczikó, M. Major, Cs. Fetzter, A. Kovács, A. Rühm, J. Major, R. Rüffer and L. Bottyán: “Self-Diffusion of Iron in L1<sub>0</sub> FePd film - as revealed by reflectometric methods” közlés előtt
- [MD4] DG Merkel, Sz Sajti, Cs Fetzter, J Major, R Rüffer, A Rühm, S Stankov, F Tanczikó, L Bottyán; “Isotope-periodic multilayer method for short self-diffusion paths – a comparative neutron and synchrotron Mössbauer reflectometric study of FePd alloys”; J Phys Conf Ser 211, 012029 (2010)
- [MD5] D. G. Merkel, F. Tanczikó, Z. Zolnai, N. Nagy, G. Vértesy, J. Waizinger , L. Bommer and L. Bottyán; “Magnetic patterning perpendicular anisotropy FePd alloy films by masked ion irradiation”; J. Appl. Phys. 109, 124302 (2011)
- [KZ] K. Zhang, K. P. Lieb, D.G. Merkel, M. Uhrmacher, N. Pilet, T. Ashworth, and H. J. Hug; “Ion-induced magnetic texturing of Ni films, (Domain structure and strain)”; Nucl Instr Meth B 257,379 (2007)
- [MD6] D.G. Merkel, Z.E. Horváth, D.E. Szőcs, R. Kovács-Mezei, G. Gy. Kertész and L. Bottyán; “Stress relaxation in Fe/Si neutron supermirrors by He<sup>+</sup> irradiation”; Physica B, 406, 3238 (2011)
- [MD7] D.G. Merkel, B. Nagy, Sz. Sajti, E. Szilágyi, R. Kovács-Mezei and L. Bottyán, „Tailoring neutron optical performance of Fe/Si multilayers” közlés előtt